

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/02232

27.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月27日

REC'D 25 APR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-051290

[ST.10/C]:

[JP2002-051290]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社荏原製作所
日本マイクロリス株式会社

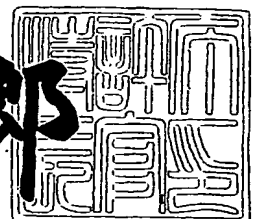
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3024127

【書類名】 特許願

【整理番号】 003244

【提出日】 平成14年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

 【氏名】 小松 誠

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

 【氏名】 藤原 邦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

 【氏名】 武田 収功

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マ
イクロリス株式会社内

 【氏名】 橋本 幸雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マ
イクロリス株式会社内

 【氏名】 臼井 恵理子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マ
イクロリス株式会社内

 【氏名】 甘利 睦浩

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 390041450

【氏名又は名称】 日本マイクロリス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【選任した代理人】

【識別番号】 100092886

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高容量金属捕捉能を有するフィルターカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有する有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料から構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジ。

【請求項2】 放射線グラフト重合法によってイオン交換基及び／又はキレート基を有する重合体側鎖が有機高分子繊維基材の主鎖上に導入されている請求項1に記載のフィルターカートリッジ。

【請求項3】 繊維基材が織布又は不織布である請求項1又は2に記載のフィルターカートリッジ。

【請求項4】 イオン交換基が、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基、1級、2級又は3級の低級アミノ基から選択され、キレート基が、イミノジエタノール基、イミノジ酢酸基、ジチオカルバミン酸基、チオ尿素基から選択される請求項1～3のいずれかに記載のフィルターカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体産業において使用される純水、薬液或いは溶剤などの精製に特に好ましく利用することのできるフィルターカートリッジに関する。特に、本発明は、半導体産業において使用される洗浄用超純水、フォトレジスト、シンナー或いは洗浄用の有機溶剤などのような薬液中から微量金属不純物を除去することのできるフィルターカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体製造技術の進歩に伴い、半導体素子の高密度化、線幅の微細化が急激な速度で進んでいる。これに伴い、半導体製造工程に用いられる薬液、例え

ばフォトリソ、シンナー、現像液、剥離液、及び洗浄液としての超純水、有機溶剤などの清浄度に関する製品規格、例えばこれら薬液中の微量微粒子数や、微量金属及び金属イオン濃度は、近年著しく厳しいレベルが要求されるようになっている。ITRS2000(International Technology Roadmap for Semiconductors 2000)によると、DRAM1/2Pitchレベルとして、2003年には130nm、2005年には100nmになるという予測が報告されており、即ち、近い将来には、上記薬液中における含有不純物として、1/2Pitchレベル以上のサイズの微粒子を除去することが要求されることが予測されている。また、半導体製造工程に用いられる薬液中の金属濃度としては、2005年には、ウェハー表面での清浄度として $2 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ が要求されることが考えられる。これらのことから分かるように、半導体製造技術の進歩、製品性能及び収率は、使用薬液からの微粒子及び金属を除去し清浄化する技術の進歩に依存することが多く、半導体産業におけるこれまでの急速な発展と、今後の確実な成長を考える上で、使用薬液の微粒子及び微量金属、金属イオンの濃度に関して前述のレベルを達成することが必要不可欠である。

【0003】

現在、半導体素子の製造設備は、複数のプロセスを単一の装置で行うことのできる集積システムが主流となっており、その設備は配管を含めて複雑化・集積化が高度に進められており、各プロセス装置のサイズ、配置などに関する制約及び要求、例えば小型化、プロセスの簡便化についての要求が非常に厳しくなっている。これとは相反して、最近の高分解能、高感度フォトリソの開発に伴って、組成物が多様化したり、また場合によっては多少の環境変化でも感光性化合物や酸発生剤などが不安定化するという問題があるため、フォトリソなどの薬液に関しては、ウェハー上に塗布する直前に濾過工程を行うなど、使用直前(Point of Use, POU)での不純物・分解物等の除去が必要になっている。

【0004】

このように、半導体産業において使用される薬液に対する不純物除去技術に対する要求が非常に厳しくなっているにも拘わらず、実際には、半導体素子製造プロセスのPOUで実施することが可能な薬液精製技術は、濾過が唯一の方法である

。これは、即ち、薬液からの金属イオン等の不純物の除去を、効率よく一段且つ小型の濾過装置で行なって、薬液を目的の清浄度まで純化することが可能な濾過システムを構築することが強く求められていることを意味する。

【0005】

従来より、薬液中の微量金属及び金属イオンを除去する方法として、最も一般的に用いられてきた方法は、ビーズ状のイオン交換樹脂やキレート樹脂を用いて、金属及び金属イオンをこれらの樹脂に吸着させて除去する方法であった。しかしながら、これらビーズ状の樹脂はいずれも直径0.5mm前後のビーズ状であるため、使用方法が、カラムに樹脂を充填するか、或いは多孔質膜の間に樹脂を充填して、これに薬液を流通させるという方式に限られていた。このような方式では、目的となる被吸着分子は、ビーズ内に多数存在する細孔内を拡散した後、イオン交換基或いはキレート基と接触して吸着される。この場合、イオン除去性能は、相対的通水速度、即ちビーズ内での被吸着分子の拡散速度とビーズ間を流れる対流流速に大きく依存し、流速を小さくするほど単位体積あたりのイオン除去率は向上する。これは、イオン交換基或いはキレート基の殆どが、ビーズの内側の細孔の内表面に存在するためである。しかしながら、前述の装置的制約のある半導体製造プロセスにおいては、実プロセスに対応可能なイオン交換効率を持たせるために多大なイオン交換樹脂容量が必要となり、実用化は非常に難しい。また主溶媒が有機系溶剤であるフォトリソグレイスの場合、水系媒体に比べてイオン交換反応における金属除去速度が極めて小さくなり、これが実用化を更に困難にしている。更に、有機溶剤系の場合、イオン交換樹脂ビーズ内の細孔は、樹脂層が有機溶剤に膨潤することによってその径が狭められており、これにより被吸着分子のイオン交換基又はキレート基への拡散速度が低下して、結果的に除去性能が極度に低下するという問題のため、実用化が更に困難になっている。また、金属捕捉を高効率で行うことを目的としてゼータ電位が作用する濾材にイオン交換樹脂を担持した複合機能膜が提案されているが、この場合も、イオン交換媒体としてはビーズ状のイオン交換樹脂を用いているため、前述の制限を克服することはできなかった。

【0006】

これらの樹脂吸着剤の問題を解決する分離機能材料として、多孔質平膜や中空糸膜などの形態の多孔質膜を基材として、これにイオン交換基又はキレート基などの官能基をグラフト重合によって導入した分離機能膜が提案されている。これらは、導入された官能基による微量イオン除去能に加えて、液中の微粒子を除去する機能も有しており、液中の微粒子と微量イオンの両方を除去することができる。また、多孔質膜基材は、イオン交換樹脂又はキレート樹脂と比較して、細孔への被吸着分子の輸送機構が、拡散ではなく対流によるものであるので、除去性能は細孔内の拡散速度には依存せず、反応速度に依存するという特性がある。しかしながら、グラフト重合による多孔質膜基材への官能基の導入量には限界があり、グラフト重合イオン交換多孔質膜によって達成することのできる分離機能の程度にも限界があった。特に、グラフト重合によって多孔質膜に官能基を導入すると、官能基の導入量に依存して基材の物理的・機械的強度が著しく低下するため、多量の官能基を多孔質膜基材に導入すると、例えばプリーツ状に加工した場合に折り目にクラックが生成するなどの問題があり、高イオン交換容量のグラフト多孔質膜を製造することは困難であった。従って、グラフト重合によって多孔質膜にイオン交換基を導入した機能膜のイオン交換容量は極めて小さく、実用化されたものは、ごく僅かの処理量で金属除去性能を失うことが大きな問題点であった。更に、多孔質膜基材にグラフト重合を行った場合、単量体の膜基材中への浸透によって細孔の形態の変化が生じたり、或いは重合により導入されたイオン交換基が多孔質膜の細孔を閉塞し、これに伴って流量の変化が生じるなどの問題もあった。

【0007】

一方、ガスフィルタなどの分野においては、織布や不織布などの繊維材料にグラフト重合法によってイオン交換基を導入することによって、気体分子を効率的に除去する機能を有するフィルター材料を製造することが行われている。しかしながら、このような用途に用いられている従来の不織布などの繊維材料は、一般に目開きが多孔質膜などに比べて極めて大きい。また、液体中の金属イオンや微粒子などは気体分子に比べて拡散速度が遅い。このため、ガスフィルタなどの分野において従来用いられている不織布を液体用フィルターとして用いても、液体

用のフィルターカートリッジが一般に使用される通液流速では満足な除去性能が得られない。以上の理由により、不織布などの繊維材料は、液体用フィルターカートリッジの分野においては、多孔質膜をブリーツ状に加工する際のサポート材として用いられているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

以上説明したように、既存の技術においては、近い将来、最新の半導体素子製造プロセスにおける要求に見合った不純物除去効率及び製品清浄度を同時に達成する薬液精製装置は現在のところ見あたらない。即ち、現在、半導体産業において、既存の分離機能材料の欠点を克服し、液中の金属イオンや微粒子状の不純物を同時に、単一操作で、使用直前（POU, point of use）に効率よく除去することのできる、薬液精製用フィルターカートリッジの開発が強く望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、平均繊維径が $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ で、平均孔径が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料を用いてフィルターカートリッジを構成することにより、水や有機媒体中の金属不純物を極めて効率よく除去することのできるフィルターカートリッジを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均孔径を有する有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料から構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジに関する。このような特徴を有する本発明に係る繊維基材は、グラフト法によってイオン交換基及び／又はキレート基を高濃度で導入しても優れた機械的強度を維持し、また繊維径が小さく大きな表面積を有しているので、簡単な濾過操作によって濾過対象液中の金属不純物が効率よく材料表面に接触し、液を高速流通させても高効率で金属不純物を除去できる。従って、本発明に係るフィルターカートリッジによれば、半導体素子製造工程において用いられる薬液中から微量金属不純物を、既存の濾過装置で効果的に吸着・濾

過除去することが可能になる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

本発明において、フィルターの基材として用いることのできる繊維基材としては、高分子素材の繊維や、その集合体である織布又は不織布などを好適に用いることができる。高分子素材繊維材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のようなポリオレフィン、PTFE、ポリビニリデンフルオライド、塩化ビニル等のようなハロゲン化ポリオレフィン、ポリカーボネート等のようなポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、セルロース、及びこれらの共重合体、エチレンー四フッ化エチレン共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体(EVAL)等に代表されるオレフィン共重合体を挙げることができる。これらの材質で作られた平均繊維径が $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ で平均孔径が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の繊維材料は、表面積が大きく、微量イオンの除去容量を大きくすることができ、更に軽量で成形加工するのが容易である。繊維の具体的な形状としては、長繊維及び加工品、短繊維及び加工品、並びにこれらの切断単体などが挙げられる。長繊維としては例えば連続フィラメントが挙げられ、短繊維としては例えばステープルファイバーが挙げられる。長繊維及び短繊維の加工品としては、これらの繊維から製造される種々の織布及び不織布が挙げられる。また、織布／不織布材料は、後述する放射線グラフト重合用の基材として好適に用いることができると共に、軽量でフィルター状に加工することが容易であるので、本発明に係るフィルターカートリッジを形成するのに用いる繊維基材として好適である。

【0011】

本発明において用いることのできる繊維基材は、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均孔径を有することを特徴とする。更に、本発明に係る繊維基材の平均繊維径は、 $0.2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が更に好ましい。また、本発明に係る繊維基材の平均孔径は、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ が更に好ましい。なお、本発明において

繊維基材の平均孔径とは、バブルポイント法によって測定された値を指す。本発明において、このような小さな平均繊維径及び平均孔径を有する繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基を導入した繊維材料を用いてフィルターカートリッジを構成することにより、液中の金属不純物の除去能が当業者の予測の範囲を超えて飛躍的に向上することが見出された。この理由については詳しくは不明であるが、小さな平均繊維径及び平均孔径の繊維材料を用いることにより、繊維材料表面に金属イオンを含む溶液が効率よく接触できるようになったことがその一因であると思われる。

【 0 0 1 2 】

本発明において、繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基を導入する手段としては、グラフト重合法を用いることができ、中でも放射線グラフト重合法を好適に用いることができる。放射線グラフト重合法とは、有機高分子基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材の高分子主鎖上に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを自由にコントロールすることができ、また各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、本発明の目的のために用いるのに最適である。放射線グラフト重合法を用いた場合には、イオン交換基及び／又はキレート基は、これらの基を有する重合体側鎖の形態で高分子基材に導入される。

【 0 0 1 3 】

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには γ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重

合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

【0014】

繊維や繊維の集合体である織布／不織布は本発明に係るフィルター材料を製造するための有機高分子基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。なお、多孔膜基材に放射線グラフト重合法によってイオン交換基及び／又はキレート基などの官能基を導入した場合には、基材の機械的強度の低下を招くため、ある程度以上の官能基を導入することはできないが、織布／不織布などの繊維基材は、それに放射線グラフト重合法によってイオン交換基及び／又はキレート基などの官能基を導入しても機械的強度の低下を招くことがないので、多孔膜基材を用いる場合と比べて遙かに大量の官能基を導入することが可能である。

【0015】

本発明において、有機高分子繊維基材に導入することのできるイオン交換基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基、3級以下の低級アミノ基などを挙げることができる。また、キレート基としては、イミノジ酢酸及びそのナトリウム塩から誘導される官能基、各種アミノ酸基、例えばグルタミン酸、アスパラギン酸、リジン及びプロリンなどから誘導される官能基、イミノジエタノールから誘導される官能基、ジチオカルバミン酸基、チオ尿素基などを挙げることができる。

【0016】

本発明にかかるフィルターカートリッジを構成する繊維材料を製造するには、上記のイオン交換基及び／又はキレート基を有する重合性単量体（モノマー）を、繊維基材の主鎖上にグラフト重合する方法と、それ自体はイオン交換基及び／又はキレート基を有していないが、これらの基に変換可能な官能基を有する重合性単量体を繊維基材の主鎖上にグラフト重合した後に、グラフトされた重合体側鎖上の官能基をイオン交換基及び／又はキレート基に変換する方法のいずれをも

採用することができる。この目的で用いることのできるイオン交換基を有する重合性単量体としては、例えば、スルホン酸基を有する重合性単量体として、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩等；カルボキシル基を有する重合性単量体として、アクリル酸、メタクリル酸等；アミン系イオン交換基を有する重合性単量体として、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（VBTA）、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（DMA PAA）等；を挙げることができる。また、それ自体はイオン交換基及び／又はキレート基を有していないが、イオン交換基及び／又はキレート基に変換可能な官能基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸グリシジル、スチレン、アクリロニトリル、アクロレイン、クロロメチルスチレンなどを挙げることができる。例えば、繊維基材にスチレンをグラフト重合した後に、硫酸やクロロスルホン酸を反応させてスルホン化することによって、強酸性カチオン交換基であるスルホン酸基をグラフト重合体側鎖上に導入することができる。また、例えば、クロロメチルスチレンを繊維基材にグラフト重合した後に、基材をイミノジエタノール水溶液に浸漬することによって、キレート基であるイミノジエタノール基をグラフト重合体側鎖上に導入することができる。更に、例えば繊維基材にp-ハロアルキルスチレンをグラフト重合し、形成されたグラフト重合体側鎖上のハロゲン基をヨウ素で置換した後、イミノジ酢酸ジエチルを反応させてヨウ素をイミノジ酢酸ジエチル基で置換し、更に水酸化ナトリウム水溶液でエステル基を加水分解することによって、グラフト重合体側鎖上にキレート基であるイミノジ酢酸基を導入することができる。

【0017】

本発明に係るフィルターカートリッジは、上述のように、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均孔径を有する有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基を導入した繊維材料によって構成される。本発明によれば、繊維材料に高濃度のイオン交換基及び／又はキレート基を導入することができるので、従来の多孔質膜にグラフトを行う場合よりも、より高容量のイオン除去性能が得られる。従って、これまでと全く同一の形状及び寸法のフィル

ターカートリッジによって、例えば半導体素子製造工程において用いられる洗浄用水やフォトレジストなどの溶液から金属イオン不純物を効率よく除去することが可能になった。

【0018】

また、従来の多孔質膜フィルタカートリッジにおいて、多孔質膜のサポート材として用いられていた不織布等の繊維素材にイオン交換基やキレート基を導入することで、半導体素子製造装置本体に構造的負担をかけることなく、一般的に行われていたPOUでの濾過工程と同一の操作によって、薬液や洗浄水中の金属イオン不純物の除去を行うことが可能になる。本発明は、従来行われている工程に何ら変更を加えることなしに、半導体製造において現在使用されている実装置への適用が非常に容易であり、その点からも本発明が半導体産業に及ぼす効果は多大であると考えられる。本発明に係るフィルタカートリッジは、半導体素子製造プロセスの薬液供給ラインにおいて、薬液タンクを循環する経路の途中に設置することにより、薬液中の金属不純物を低減することができる。また、本発明によるフィルタカートリッジを薬液供給ライン中のPOUに配置することにより、金属不純物を効率的に除去することができる。また、この場合には、薬液中に元々含まれる金属不純物を除去するのに加えて、配管や継ぎ手などの移送経路からの汚染に対処することも可能である。

【0019】

【発明の効果】

本発明に係るフィルタカートリッジによれば、半導体製造工程で用いられる薬液などの微量金属不純物を極めて効率的に除去することができる。

【0020】

【実施例】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の一態様の単なる例示であり、本発明はこれら実施例の記載により限定されるものではない。

【0021】

実施例 1

スルホン酸型フィルターカートリッジ1の作製

ポリエチレン繊維からなる不織布（DuPont社製、商品名タイベック：平均繊維径0.5～10 μ m、平均孔径5 μ m（バブルポイント法によって測定した値）、目付65g/m²、厚さ0.17mm）83gに、窒素雰囲気下で電子線を150kGy照射した。この照射済不織布にスチレンを含浸させてガラス容器内に入れ、真空ポンプで減圧にした後、50℃で3時間グラフト重合を行った。グラフト済不織布を取り出し、トルエン中60℃で3時間処理してホモポリマーの除去を行った。更に不織布をアセトンで洗浄した後、50℃で12時間乾燥することによって、スチレングラフト不織布136gを得た。グラフト率は64%であった。

【0022】

得られたスチレングラフト不織布を、クロロスルホン酸/ジクロロメタン混合液（重量比2：98）に浸漬し、0℃で1時間スルホン化反応を行った。不織布を取り出し、メタノール/ジクロロメタン混合液（重量比1：9）、メタノール、純水で順次洗浄し、乾燥することにより、厚さ0.27mm、イオン交換容量328meq/m²のスルホン酸型不織布を得た。

【0023】

上記で調製されたスルホン酸型不織布（有効幅220mm）から、山高さ11.5mm、山数120のプリーツを作製した。このプリーツ状積層不織布の有効面積は0.61m²であった。このプリーツ状不織布を、高密度ポリエチレン製のフィルターインナーコア（直径46mm、長さ220mm）の周りに巻き付け、フィルターケージ（内径76mm、高さ220mm）の中に挿入し、ボトム及びトップキャップを用いて熱溶着法により封止することにより、カートリッジあたりの総イオン交換容量が200meqの高機能フィルターカートリッジ1を形成した。

【0024】

実施例2

スルホン酸型フィルターカートリッジ2の作製

実施例1と同じ不織布試料83gに対して、実施例1と同様の条件で電子線を照射した後、メタクリル酸グリシジルを含浸させた。これをガラス容器内に入れ、真空ポンプで減圧にした後、50℃で3時間グラフト重合を行った。グラフト

済不織布を取り出し、ジメチルホルムアミド中60℃で3時間処理してホモポリマーの除去を行った。更に不織布をアセトンで洗浄した後、50℃で12時間乾燥することによって、メタクリル酸グリシジルグラフト不織布164gを得た。グラフト率は97%であった。

【0025】

亜硫酸ナトリウム80g及び亜硫酸水素ナトリウム40gをイソプロパノール120g/水760gの混合液に溶解した溶液中に上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、90℃で6時間加熱してスルホン化反応を行った。不織布を取り出し、純水、2N-塩酸、更に純水で順次洗浄し、乾燥することにより、厚さ0.29mm、イオン交換容量294 meq/m²のスルホン酸型不織布を得た。

【0026】

上記で調製されたスルホン酸型不織布（有効幅220mm）から、山高さ11.5mm、山数110のプリーツを作製した。このプリーツ状積層不織布の有効面積は0.56m²であった。このプリーツ状不織布を用いて、実施例1と同様のフィルターインナーコア及びフィルターケーシングによってカートリッジあたりの総イオン交換容量が165 meqの高機能フィルターカートリッジ2を形成した。

【0027】

実施例3

イミノジエタノール型フィルターカートリッジ3の作製

実施例1と同じ不織布試料83gに対して、実施例1と同様の条件で電子線を照射した後、クロロメチルスチレン（セイミケミカル製、商品名CMS-14）を含浸させた。これをガラス容器内に入れ、真空ポンプで減圧にした後、50℃で3時間グラフト重合を行った。グラフト済不織布を取り出し、トルエン中60℃で3時間処理してホモポリマーの除去を行った。更に不織布をアセトンで洗浄した後、50℃で12時間減圧乾燥することによって、クロロメチルスチレングラフト不織布154gを得た。グラフト率は85%であった。

【0028】

上記で得られたグラフト不織布を、イミノジエタノール/イソプロパノール（重量比4：6）の混合溶液に浸漬し、70℃で12時間反応させた。不織布を取

り出し、メタノール、純水で順次洗浄し、乾燥することにより、厚さ0.28mm、イミノジエタノール基導入量が285 meq/m²のイミノジエタノール型不織布を得た。

【0029】

上記で調製されたイミノジエタノール型不織布（有効幅220mm）から、山高さ11.5mm、山数120のプリーツを作製した。このプリーツ状積層不織布の有効面積は0.61m²であった。このプリーツ状不織布を用いて、実施例1と同様のフィルターインナーコア及びフィルターケーシングによってカートリッジあたりの総官能基量が174 meqの高機能フィルターカートリッジ3を形成した。

【0030】

実施例4

イミノジ酢酸型フィルターカートリッジ4の作製

実施例3で調製したクロロメチルスチレングラフト不織布を、ヨウ化ナトリウムのアセトン溶液（重量比1：15）に浸漬し、50℃で24時間反応させた。不織布を取り出し、純水、アセトンで順次洗浄した。次に、この不織布を、イミノジ酢酸ジエチルノジメチルホルムアミド（重量比1：9）の混合溶液中、80℃で12時間反応させ、更に、エタノールと1N-水酸化ナトリウム水溶液との混合溶液（容量比1：1）中、70℃で3時間加熱した。不織布を取り出し、純水で繰り返し洗浄した後に乾燥することにより、厚さ0.30mm、イミノジ酢酸基導入量が306 meq/m²のイミノジ酢酸型不織布を得た。

【0031】

上記で調製されたイミノジエタノール型不織布（有効幅220mm）から、山高さ11.5mm、山数110のプリーツを作製した。このプリーツ状積層不織布の有効面積は0.56m²であった。このプリーツ状不織布を用いて、実施例1と同様のフィルターインナーコア及びフィルターケーシングによってカートリッジあたりの総官能基量が171 meqの高機能フィルターカートリッジ4を形成した。

【0032】

比較例1

ポリエチレン繊維からなる不織布（日本バイリーン社製、商品名OX8901：平均

繊維径 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 、平均孔径 $120 \mu\text{m}$ (バブルポイント法によって測定した値)、目付 66 g/m^2 、厚さ 0.32 mm) 100 g に、実施例 1 と同様の条件で電子線を照射した。この照射済不織布にスチレンを含浸させてガラス容器内に入れ、真空ポンプで減圧にした後、 50°C で 3 時間グラフト重合を行った。グラフト済不織布を、実施例 1 と同様に洗浄、乾燥を行うことにより、スチレングラフト不織布 202 g を得た。グラフト率は 102% であった。得られたスチレングラフト不織布を、実施例 1 と同様にスルホン化することにより、厚さ 0.9 mm 、イオン交換容量 635 meq/m^2 のスルホン酸型不織布 A を得た。

【0033】

この不織布 (有効幅 220 mm) を用いて実施例 1 と同様のフィルターインナーコア及びフィルターケージによってフィルターカートリッジを形成したところ、不織布の厚さが大きいために、山高さ 11.5 mm 、山数 80 のプリーツとなり、カートリッジあたりのイオン交換容量は 257 meq であった。

【0034】

比較例 2

ポリエチレン製多孔膜 (空隙率 0.7 、厚さ 0.05 mm 、平均孔径 $0.5 \mu\text{m}$) 39 g に実施例 1 と同様の条件で電子線を照射した。よく脱気したメタクリル酸グリシジル/ジメチルホルムアミド混合液 (重量比 $1:1$) をガラス容器内に収容し、ここに上記の照射済多孔膜を浸漬し、容器を真空ポンプで減圧し、窒素置換した後、 40°C で 1 時間グラフト重合を行った。グラフト済多孔膜を、実施例 2 と同様に洗浄、乾燥を行うことにより、メタクリル酸グリシジルグラフト多孔膜 51 g を得た。グラフト率は 32% であった。得られたグラフト多孔膜を、実施例 2 と同様にスルホン化することにより、厚さ 0.1 mm 、イオン交換容量 57 meq/m^2 のスルホン酸型イオン交換多孔膜 B を得た。

【0035】

比較例 3

比較例 2 と同様のポリエチレン製多孔膜に対して、実施例 1 と同様の条件で電子線を照射した。よく脱気したメタクリル酸グリシジル/ジメチルホルムアミド混合液 (重量比 $4:1$) をガラス容器内に収容し、ここに上記の照射済多孔膜を

浸漬し、容器を真空ポンプで減圧し、窒素置換した後、50℃で4時間グラフト重合を行った。グラフト済多孔膜を、実施例2と同様に洗浄、乾燥を行うことにより、メタクリル酸グリシジルグラフト多孔膜76gを得た。グラフト率は94%であった。得られたグラフト多孔膜を、実施例2と同様にスルホン化することにより、厚さ0.17mm、イオン交換容量171 meq/m²のスルホン酸型イオン交換多孔膜Cを得た。このイオン交換多孔膜は、脆くなっており、これをプリーツ状に加工したところ、プリーツの折り目で微細な割れ目が生じ、プリーツフィルターとして実用に耐えるものではなかった。

【0036】

実施例5：通液試験

実施例1で作製されたスルホン酸型不織布フィルターカートリッジ1を用いて通液試験を行った。試験液として、鉄を200ppb含む純水を5.0L/min～20L/minの流速で通液して、流出液中の鉄の濃度を測定したところ、この液流速の範囲内では、流出液中の鉄濃度は0.6ppb～1.9ppbの範囲に低下しており、良好な鉄不純物の除去性能を示した。

【0037】

実施例6：通液試験

媒体として純水に代えてイソプロピルアルコールを用いて通液試験を行った。銅を200ppb含むイソプロピルアルコール溶液を用いて、実施例5と同様の条件で通液試験を行った。流出液中の銅濃度は15ppb～21ppbの範囲に低下しており、純水と同様に、イソプロピルアルコール媒体においても良好な金属不純物の除去性能を示した。

【0038】

実施例7：通液試験

実施例1で作製されたスルホン酸型不織布を、直径47mm（有効面積13.1cm²）のディスク状に切り出し、ホルダーに取り付けた状態で、銅を200ppb含む硝酸銅水溶液を、10mL/min～40mL/minの流速で通液して、流出液中の銅の濃度を測定したところ、0.3ppb～1.5ppbの範囲に低下しており、良好な銅不純物の除去性能を示した。

【0039】

一方、比較例1で作製されたスルホン酸型不織布Aを、同様にディスク状に切り出して同等の条件で通液試験を行ったところ、流出液中の銅の濃度は45ppb～85ppbの範囲程度までしか低下していなかった。

【0040】

以上の結果から、本発明に係る微細な繊維径及び孔径を有する不織布を用いて製造したフィルター材料は、従来の大きな繊維径及び孔径を有する不織布を用いて製造したフィルター材料と比較して、極めて大きな金属不純物除去能を有していることが分かる。

【0041】

実施例8：フィルタの寿命試験

実施例2で作製したスルホン酸型不織布を、直径47mm（有効面積13.1cm²）のディスク状に切り出し、ホルダーに取り付けた状態で、銅を955ppb含む硝酸銅水溶液を、5mL/minの流速で通液した。濾過液の銅濃度を測定したところ、0.25ppbであった。硝酸銅水溶液を更に継続して通液したところ、通液量13.4Lにおいて破過した（図1参照）。この時点までに不織布が吸着した銅イオンの総量は0.202mmolであり、本発明によるスルホン酸型不織布が非常に高いイオン交換容量を有することが示された。

【0042】

一方、比較例2で作製したスルホン酸型多孔質膜Bを、直径47mm（有効面積13.1cm²）のディスク状に切り出し、同様の条件下で通液試験を行ったところ、初期の流出液中の銅イオンの濃度は0.1ppbと低かったが、硝酸銅水溶液を更に継続して通液したところ、通液量4.5Lにおいて破過した（図1参照）。この時点までに多孔質膜が吸着した銅イオンの総量は0.0687mmolであった。

【0043】

以上の結果から、本発明に係る繊維材料から構成されるフィルター材料は、従来のイオン交換多孔質膜フィルター材料と比較して、金属不純物除去能の保持容量が極めて高く、長寿命化が可能なことが認められた。

【図面の簡単な説明】

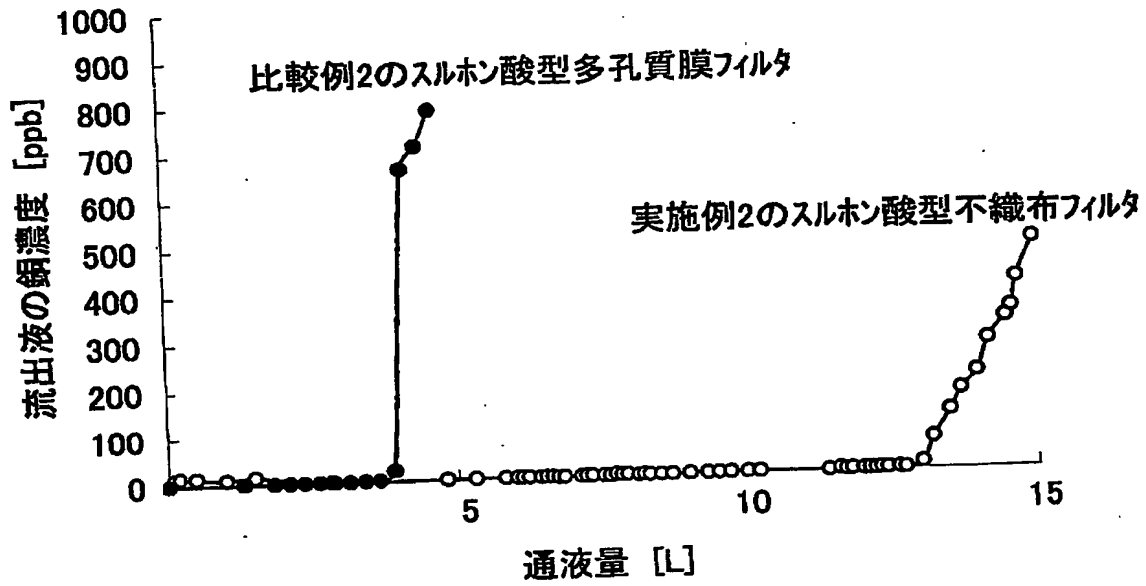
【図 1】

実施例 8 の実験結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】

図1 寿命試験



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濾過対象液中の金属イオン及び微粒子状の不純物を、単一操作で、使用直前（POU, point of use）に効率よく除去することのできる、薬液精製用フィルターカートリッジを提供する。

【解決手段】 本発明は、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均孔径を有する有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料から構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジに関する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390041450]

1. 変更年月日	2001年 5月 2日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区三田1丁目4番28号
氏 名	日本マイクロリス株式会社